

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-278346

(43)公開日 平成4年(1992)10月2日

(51)Int.Cl. ⁵ B 32 B 27/36 B 29 C 55/08 // B 29 K 67:00 105:02 B 29 L 7:00	識別記号 4F 4F	序内整理番号 7016-4F 7258-4F	F I	技術表示箇所 審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁) 最終頁に統ぐ
--	------------------	------------------------------	-----	---------------------------------------

(21)出願番号 特願平3-41816

(22)出願日 平成3年(1991)3月7日

(71)出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72)発明者 西山 義博
滋賀県大津市緑町6番22号
(72)発明者 上ノ町 清巳
滋賀県大津市藤尾奥町15番17-101号

(54)【発明の名称】 热収縮性ポリエステル積層フィルム

(57)【要約】

【目的】 低熱収縮性、均一収縮性に優れたものとすることにより、各種容器用収縮ラベルとして有用な熱収縮性ポリエステル積層フィルムとする。

【構成】 ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなた、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1,4-シクロヘキサンジメタノール30モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層(A)と、ジオール成分がテレフタル酸90モル%とジエチレングリコール20モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層(B)とを積層し、全体厚さ120μmとした未延伸積層フィルムをTダイによる2層溶融押出成形し、この原反フィルムを85℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ40μmの熱収縮性積層フィルムを得る。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなると共に、ジオール成分がエチレン glycol 及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールからなり、ジオール成分中の 1, 4-シクロヘキサンジメタノールが 1~80 モル% である共重合ポリエステル樹脂層 (A) と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びイソフタル酸からなると共に、ジオール成分がエチレン glycol、ジエチレン glycol 及び、ネオペンチル glycol の中から選ばれる 1 種以上のジオール成分からなり、ジカルボン酸成分中のイソフタル酸が 1~80 モル% である共重合ポリエステル樹脂層 (B) とからなるポリエステル積層フィルムにおいて、A 層のガラス転移点 $T_g A$ と B 層のガラス転移点 $T_g B$ が下記 (1) 式を満足し、A 層の全厚さに占める比率が 5~95% であるポリエステル積層フィルムを延伸してなる熱収縮性ポリエステル積層フィルム。

$$10^{\circ}\text{C} \leq T_g A - T_g B \leq 40^{\circ}\text{C} \cdots (1)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、熱収縮性ポリエステル積層フィルムに関し、更に詳しくは、低熱収縮性、均一収縮性等に優れ、特に、各種容器用収縮ラベルとして有用な熱収縮性ポリエステル積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 热収縮性フィルムは、再加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル、キャップシール等の用途に広く用いられている。

【0003】 ところで、ポリエチレンテレフタート (PET) 容器やガラス容器等の各種容器に対してラベル用として用いられる収縮ラベルには、塩化ビニル系樹脂や発泡ポリスチレン等の一軸延伸フィルムが主に用いられている。その中でも、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムは、低熱収縮性、印刷適正が良好であるため汎用されている。

【0004】 ところで、塩化ビニル系樹脂は、耐熱性が低いこと、焼却時に塩化水素等の有毒ガスを発生すること等の問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムを PET 容器用の収縮ラベルとして用いたものは、その収縮ラベルと一緒に PET 容器の回収利用ができないという問題がある。

【0005】 一方、PET 等のポリエステル系樹脂の熱収縮性フィルムは、耐熱性に優れ、焼却時に有毒ガスを発生しない等、塩化ビニル系樹脂にない特性を有しているので、塩化ビニル系樹脂の熱収縮性フィルムに代わる容器用収縮ラベルとして利用が期待されている。

【0006】 ところが、ポリエステル系樹脂は高い結晶性を有しているため、その熱収縮性フィルムにおいては、熱収縮開始温度が比較的高く、しかも温度上昇に伴って収縮率が急激に増大する傾向を示し、各種容器用収縮ラベルの用途には、生産性や均一収縮性の点で問題が

あつた。

【0007】 そこで、最近、ポリエステル系の熱収縮性フィルムについて各種の改良提案がなされている。例えば、特開昭57-42726号公報には、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレン glycol 及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールよりなる共重合ポリエステル樹脂を用いた透明で、ヒートシール性のある熱収縮包装用フィルムが開示されている。

【0008】 また、特公昭63-7573号公報には、イソフタル酸を共重合成分として含有させることにより、高い結晶性を緩和し、収縮むらやヒートシール性を改良することが開示されている。

【0009】 また、特公昭64-10332号公報には、テレフタル酸もしくはその誘導体及びエチレン glycol 及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから誘導される非晶質の共重合ポリエステルと、テレフタル酸もしくはその誘導体とエチレン glycol からなるポリエステル系重合体とからなる組成物を成膜延伸処理した高収縮性ポリエステル系フィルムが開示されている。

【0010】 热収縮性ポリエステル積層フィルムとしては、特開昭60-232948号公報及び特開昭60-253545号公報において、PET 層にイソフタル酸で変成されたコポリエステルまたは該コポリエステルと PET との混合物からなるポリエステル樹脂層、もしくはシクロヘキサンジメタノール変成コポリエステル又は該コポリエステルと PET との混合物からなるポリエステル樹脂層を積層し、成膜延伸した収縮包装用ポリエステル積層フィルムが開示されている。

【0011】 上記先行文献では、熱収縮性ポリエステル系フィルムの原料として、非晶質の共重合ポリエステル樹脂、または、非晶質の共重合ポリエステル樹脂と結晶性のポリエステル樹脂を混合または積層し、ポリエステル樹脂の結晶化を抑制することにより、結晶性の PET のみを原料とする熱収縮性フィルムに比べて、収縮率が大きい、ヒートシール強度が大きい、収縮応力が低減される、収縮むらがない、ヒートシール部が裂けにくくなる等の改善が成されてきている。

【0012】 しかし、これら従来の技術では、未だ十分な収縮特性をもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムは得られていない。即ち、上記公知の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系フィルムに比べると、依然として熱収縮温度が高く、しかも収縮を開始する温度で急激に熱収縮率が増大するという欠点を有している。

【0013】 このため、収縮工程での生産性の低下や収縮むらの発生といった問題は避けられない。特に、ボトル等首の部分と胴の部分で大きさが異なる容器の収縮ラベルとして用いた場合、温度上昇に伴う急激な収縮率の増大は、密着性の不均一や印刷のゆがみを生じ、実用上

重大な問題となる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、低熱収縮性が良好で、かつ、収縮むらのない均一な収縮が達成できる熱収縮性ポリエステル積層フィルムを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】この発明は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなると共に、ジオール成分がエチレングリコール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールからなり、ジオール成分中の1, 4-シクロヘキサンジメタノールが1～80モル%である共重合ポリエステル樹脂層(A)と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びイソフタル酸からなると共に、ジオール成分がエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールの中から選ばれる1種以上のジオール成分からなり、ジカルボン酸成分中のイソフタル酸が1～80モル%である共重合ポリエステル樹脂層(B)とからなるポリエステル積層フィルムにおいて、A層のガラス転移点TgAとB層のガラス転移点TgBが下記(1)式を満足し、A層の全厚さに占める比率が5～95%であるポリエステル積層フィルムを延伸してなる熱収縮性ポリエステル積層フィルムである。

【0016】

$$10^{\circ}\text{C} \leq TgA - TgB \leq 40^{\circ}\text{C} \dots (1)$$

この発明において、上記共重合ポリエステル樹脂層(A)をなす樹脂は、上記のとおりジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、ジオール成分中の1, 4-シクロヘキサンジメタノールが1～80モル%含有されることにより、ポリエチレンテレフタレートよりも結晶性が低下し、ガラス転移温度(TgA)が高いものであるが、この1, 4-シクロヘキサンジメタノールがジオール成分中5～40モル%であれば更に好ましい。

【0017】また、上記共重合ポリエステル樹脂層(B)をなす樹脂は、ジオール成分がエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールの中から選ばれる1種以上のジオール成分からなり、ジカルボン酸成分中のイソフタル酸が1～80モル%含有されることにより、ポリエチレンテレフタレートよりも結晶性が低下し、ガラス転移温度(TgB)が低いものであるが、このイソフタル酸がジカルボン酸成分中1～40モル%であれば更に好ましい。

【0018】さらに、上記2種類のポリエステル系樹脂のガラス転移温度TgAとTgBの差が10～40°Cになるように選択される。この差が10°C未満であると、延伸して得られる熱収縮性ポリエステル積層フィルムは収縮を開始する温度で急激に収縮率が増大し、また、この差が40°Cを越えると、適正な延伸加工が難しくなり、好ましい収縮特性を有する熱収縮不を得ることができない。

【0019】この発明においては、上記2種類のポリエステル樹脂層(A)と(B)とが積層されて用いられる。それらを単独で使用したときは、延伸加工して得られる熱収縮フィルムは充分低い熱収縮特性は得られない。例えば、共重合ポリエステル樹脂層(A)のみを用いたときには充分低い収縮開始温度が得難く、しかも収縮を開始する温度で急激に収縮率が増大するという欠点を有している。また、共重合ポリエステル樹脂層(B)のみを用いたときには、収縮開始温度が実用上低すぎる傾向があり、しかも収縮を開始する温度で急激に収縮率が増大するという欠点を有している。この積層する2種類の樹脂のガラス転移温度が相違することにより、昇温に伴う収縮率の急激な増大がなく、徐々に収縮するため収縮むらのない均一な熱収縮が達成されると同時に、実用上好ましい低収縮温度を付与することができる。

【0020】また、この発明において、A層の全厚さに占める比率が5～95%である必要があり、20～80%であれば好ましい。A層の厚さが5%未満でかつB層の厚さが95%を越える場合は、B層の樹脂の性質が強く現れ、また、A層の厚さが95%を越えかつB層の厚さが5%未満である場合は、A層の性質が強く現れて、いずれの場合も収縮むらが大きくなるので好ましくない。

【0021】上記のとおりの2種類のポリエステル樹脂を、Tダイ法、サーフィラーダイ法等の従来法により、シート状に2層溶融押出しするか、それらの樹脂を上記従来法により单層溶融押出した後、加熱ラミネーション、ウェットラミネーション、ドライラミネーション等の従来法により積層するか、通常の押出ラミネーション法により積層して、未延伸積層フィルムを得る。

【0022】次いで、この未延伸積層フィルムをロール、テンダー、チューブラー拡張法等により、少なくとも一軸方向に1.5～6倍率に延伸することによって、この発明の熱収縮性ポリエステル積層フィルムを得る。

【0023】なお、熱収縮性ポリエステル積層フィルムの全体の厚さは、外観及び熱収縮速度から10～120μm、好ましくは30～70μmのものが収縮ラベルとして適している。

【0024】

【作用】この発明の熱収縮性ポリエステル積層フィルムは、上記のとおりの2種類のポリエステル系樹脂層(A)と(B)を積層したフィルムを延伸加工したものであり、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムとほぼ同じ70°C前後の低温収縮性を有している。

【0025】しかも、熱収縮が開始する温度から温度上昇に伴い、熱収縮率が徐々に増大する傾向を示す。従って、この熱収縮性ポリエステル積層フィルムを、ボトル等の首の部分のような細い所と、胴の部分のような太い所を有する容器の収縮ラベルとして用いると、収縮率が

徐々に増大するため、細いところと太い所にかけて円筒状の収縮ラベルを適用しても、収縮が不均一となることはなく、密着性が良好で、印刷のゆがみも生じない。

【0026】また、塩化ビニル系樹脂のような焼却時に有毒ガスを発生することがない。さらに、この熱収縮性ポリエステル積層フィルムはP E T容器と同種原料からなるので、ラベルをつけたままでP E T容器の回収再利用が可能である。

【0027】このように、この発明の熱収縮性ポリエステル積層フィルムは、従来の熱収縮性ポリエステル積層フィルムに比べて、低温で収縮するため、生産性が向上し、かつ、不の温度上昇に伴い熱収縮率が徐々に増加するため、収縮むらが発生しない等の優れた熱収縮特性を発揮するものである。

【0028】

【実施例】以下、この発明について、実施例及び比較例をあげて具体的に説明する。なお、以下重量部は単に部と記す。

【0029】

【実施例1～3】ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1, 4-シクロヘキサンジメタノール30モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（A）と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸90モル%、イソフタル酸10モル%からなり、ジオール成分がエチレングリコール80モル%とジエチレングリコール20モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（B）とを、表1に示すとおりの厚さで積層し、全体厚さ150μmとした未延伸積層フィルム（原反フィルム）をTダイを用いた2層溶融押出成形機により得た。表1に記載した各共重合ポリエステル樹脂のガラス転移点（Tg）は、示差走査熱量測定（DSC）法により測定して得たものである。

【0030】それぞれの未延伸積層フィルムについて、85℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ40μmの熱収縮性積層フィルムを得た。この熱収縮性積層フィルムについて、60℃～110℃の温度域の10℃毎における横方向の各収縮率を測定した。

【0031】収縮率の測定は、サンプルを横方向に長さ100mm、幅10mmに切断し、測定温度に設定した熱風中で、5分間収縮させて、その長さ変化より収縮率を測定した。

【0032】更に、この熱収縮性フィルムに格子状の模様を印刷し、横方向に巻いてヒートシールしてチューブ状熱収縮ラベルとした。このラベルをP E Tボトルに被せ、120℃のオーブン中で収縮させ装着した後、ラベルの印刷の歪みやしわの発生の有無についての外観を観察評価した。

【0033】これらの熱収縮率、使用後の外観についての結果を表1に示した。

【0034】

【実施例4～6】ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1, 4-シクロヘキサンジメタノール30モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（A）と、ジカルボン酸83%、イソフタル酸17モル%からなり、ジオール成分がエチレングリコール73モル%とシエチレングリコール27モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（B）とを、表1に示すとおりの厚さで積層し、全体厚さ150μmとした未延伸積層フィルム（原反フィルム）をTダイを用いた2層溶融押出成形機により得た。表1に記載した各共重合ポリエステル樹脂のガラス転移点（Tg）は、示差走査熱量測定（DSC）法により測定して得たものである。

【0035】得られた未延伸積層フィルムについて、85℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ50μmの熱収縮性積層フィルムを得た。この熱収縮性フィルムについて、熱収縮率及び使用後の外観評価について実施例1～3と同様に評価した。

【0036】これらの熱収縮率、使用後の外観についての結果を表1に示す。

【0037】

【実施例7】ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1, 4-シクロヘキサンジメタノール30モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（A）と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸83モル%、イソフタル酸17モル%からなり、ジオール成分がエチレングリコール55モル%とジエチレングリコール30モル%、ネオベンチルグリコール15モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（B）とを、表1に示すとおりの厚さで積層し、全体厚さ120μmとした未延伸積層フィルム（原反フィルム）をTダイを用いた2層溶融押出成形により得た。

【0038】表1に記載した各共重合ポリエステル樹脂のガラス転移点（Tg）は、示差走査熱量測定（DSC）法により測定して得たものである。得られた未延伸積層フィルムについて、85℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ40μmの熱収縮性積層フィルムを得た。

【0039】この熱収縮性フィルムについて、熱収縮率及び使用後の外観評価について実施例1～3と同様に評価した。これらの熱収縮率、使用後の外観についての結果を表1に示す。

【0040】

【実施例8】ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1, 4-シクロヘキサンジメタノール30モル%からなる共重合ポリエステル樹脂層（A）と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸92モル%、イソフタル酸8モル%よりなる共重合ポリエステル樹脂層（B）とを表1に記載する各共重合ポリエステル樹脂のガラス転移温度（Tg）は、示差走査熱量測定（DSC）法により測定して

得たのである。

【0041】得られた未延伸積層フィルムについて、85℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ4.0μmの熱収縮性積層フィルムを得た。この熱収縮性積層フィルムについて、60℃～110℃の温度域の10℃毎における横方向の各収縮率を測定した。

【0042】この熱収縮性フィルムについて、熱収縮率及び使用後の外観評価について実施例1～3と同様に評価した。これらの熱収縮率、使用後の外観についての結果を表1に示す。

【0043】

【比較例1～4】表1に示すとおりのポリエスチル系樹*

*脂用い、実施例と同様にして熱収縮性フィルムを得て、同様に評価した。これらの結果を表1に示す。

【0044】表1から明らかなように、この発明の熱収縮性ポリエスチル積層フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムの熱収縮開始温度である70℃付近での熱収縮を行うことができる。更に、重要なことは、収縮温度が上昇するにつれて、収縮率が徐々に大きくなる傾向を示すことがある。従って、急激な熱収縮率の上昇による不均一な収縮現象を克服することができる。

10 【0045】

【表1】

	実験例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
出 版 社 A	テレフタル酸(モル%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—
	エチレンジリコール(モル%)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	—	—	—	—
	1,4-シクロヘキサンジメチノール(モル%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—	—	—	—
出 版 社 B	出版のガラス転移点(Tg A)(℃)	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	—	—	—	—
	原反フィルムの厚さ(μm)	30	60	90	40	75	110	60	60	120	—	—	—	—	—	—
出 版 社 C	テレフタル酸(モル%)	90	90	90	83	83	83	83	92	—	90	83	92	—	—	—
	イソフタル酸(モル%)	10	10	10	17	17	17	17	16	—	16	17	16	—	—	—
	エチレンジリコール(モル%)	80	80	80	73	73	73	73	75	—	80	73	75	—	—	—
原 反 フ ィ ル ム	エチレンレングリコール(モル%)	20	20	20	27	27	27	27	30	—	20	27	25	—	—	—
	キナベンチルグリコール(モル%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	出版のガラス転移点(Tg B)(℃)	55	55	55	64	64	64	57	53	—	55	64	53	—	—	—
	原反フィルムの厚さ(μm)	0	60	30	110	75	40	60	60	—	120	150	120	—	—	—
	横方向の熱収縮率(%)	60℃	2	1	0	0	0	2	3	0	4	2	4	—	—	—
		70℃	32	28	20	25	20	18	27	30	2	52	50	—	—	—
		80℃	61	60	52	53	61	55	64	62	63	51	55	—	—	—
		90℃	63	64	58	54	65	57	67	65	60	63	61	—	—	—
		100℃	62	65	63	64	66	66	67	64	68	59	63	59	—	—
		110℃	63	65	67	64	65	66	67	65	68	61	64	60	—	—
	ラベルの外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0046】これについて、比較例1～4の熱収縮性ポリエスチル系フィルムは、熱収縮開始温度で急激な収縮率の上昇を示し、120℃で収縮させた時の外観に欠陥が生じることを示している。

【0047】

【発明の効果】この発明の熱収縮性ポリエスチル積層フィルムは、低熱収縮が可能で、かつ、収縮温度の上昇に

伴い収縮率が急激に増大することなく、徐々に増加し、収縮むらのない均一な収縮を達成できるため、例えば、P E T容器等の各種容器用収縮ラベルの分野等に好適である。

【0048】また、塩化ビニル系樹脂のように焼却時に有毒ガスを発生することがない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 29 L 9:00

4F